

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295736

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/14	NUG		C 0 8 G 77/14	NUG
// C 0 7 F 7/08			C 0 7 F 7/08	Y
			7/21	
H 0 5 K 3/38		7511-4E	H 0 5 K 3/38	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-102250

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 土田克之

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 熊谷正志

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 シランカップリング剤及びそれを有効成分として含む銅箔表面処理剤

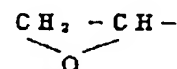
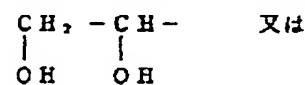
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 銅箔と樹脂との接着性に優れたシランカップリング剤及び銅箔表面処理剤の提供。

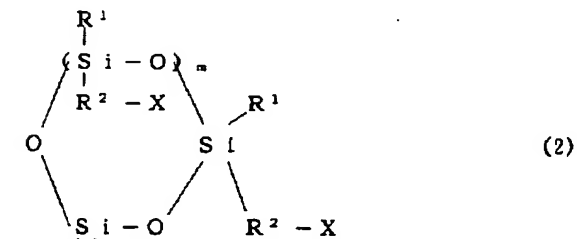
【構成】 一般式1及び/又は一般式2の有機ケイ素化合物を含むシランカップリング剤。



素を含んでもよいC1~10のアルキレン基を、Xは



を、nは2以上の整数を、mは1以上の整数を示す。）

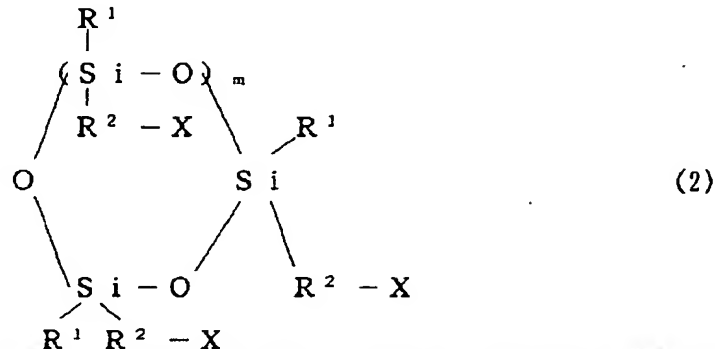
(R¹ は水酸基又はC1~5のアルキル基を、R² は酸

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) で表わされる有機ケイ素化合物及び／又は下記一般式(2) で表わされる有機ケイ *

* 素化合物とを含むことを特徴とするシランカップリング剤。

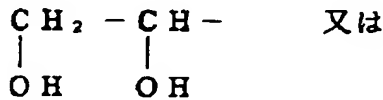
【化1】



(式中、R¹は水酸基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、R²は酸素を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキレン基を示し、Xは

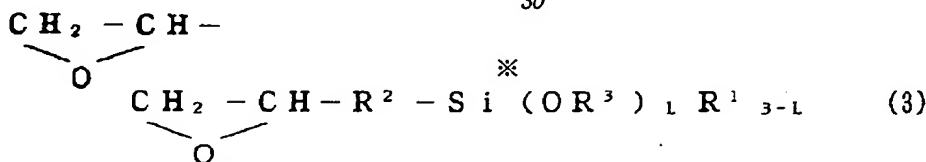
※を示し、nは2以上の整数を示し、mは1以上の整数を示す。)

【化2】



【請求項2】 下記一般式(3) で表わされるエポキシ基を有する有機ケイ素化合物を加熱下に水溶液中で攪拌することを特徴とする請求項1記載のシランカップリング剤の製造方法。

【化3】



(式中、R¹は水酸基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、R²は酸素を含んでいてもよい炭素数1～10のアルキレン基を示し、R³は炭素数1～5のアルキル基を示し、Lは2または3を示す。)

剤、およびそれを有効成分として含む、銅箔表面の接着性の改善等を行うための表面処理剤、特にプリント回路用銅張積層板等に用いられる銅箔用表面処理剤に関する。

【請求項3】 請求項1記載のシランカップリング剤を有効成分とする銅箔表面処理剤。

【0002】

【請求項4】 さらに他のシランカップリング剤を有効成分として含む請求項3記載の銅箔表面処理剤。

【従来の技術】 プリント回路用の銅張積層板は、銅箔を紙基材にフェノール樹脂を含浸させたプリプレグやガラス基材にエポキシ樹脂を含浸させたプリプレグ等に加熱、加圧して積層して形成され、これをエッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより電子機器用のプリント回路基板が作られる。これらの過程では、プリプレグとの接着、加熱、酸やアルカリ液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、銅箔には各種の性能が要求される。

【請求項5】 さらに一般式S i (O R¹)₄ (式中、R¹はエーテル結合を含んでいてもよい炭化水素基を示す) を有効成分として含む請求項3記載の銅箔表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シランカップリング

たとえば、通常M面(粗化面、以下同様)と呼称されて

3

いるプリブレグと接着される側には主としてプリブレグとの接着性、耐薬品性等が要求され、又M面の反対側の通常S面（光沢面、以下同様）と呼称されている側には主として耐熱性、耐湿性等が要求されている。又これらの両面には保管時に銅箔の酸化変色のないことも要求されている。これらの要求を満たすために、銅箔のM面には黄銅層形成処理（特公昭51-35711号公報、同54-6701号公報）、M、S双方の面にはクロメート処理、亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とからなる亜鉛-クロム基混合物被覆処理等（特公昭58-7077号公報）が行われている。近年プリント配線板の微細化への要請がますます増大化しているが、これに伴うエッチング精度の向上に対応するためM面にはさらに低い表面粗さ（ロープロファイル）も求められている。しかし、M面の表面粗さは一方ではプリブレグとの接着にあたって、アンカー効果をもたらしているため、M面に対するこのロープロファイルの要求と接着力の向上とは二律背反の関係にあり、ロープロファイル化によるアンカー効果の低減分は別の手段による接着力の向上で補償することが必要である。

【0003】また接着力の増強手段としてあるいは前記したロープロファイル化に伴う接着力の増強手段としてM面にシランカップリング剤を塗布する方法も提案されている（特公平2-19994号公報、特開昭63-183178号公報、特開平2-26097号公報）。

【0004】この種のシランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（ア

4

ミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等が知られている【「高分子添加剤の最新技術」120～134頁、シーエムシー、1988年1月6日発行】。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したように最近プリント回路が緻密化しているので、使用されるプリント回路用銅箔に要求される特性はますます厳しくなっている。本発明は、こうした要請に対応できる、すなわち銅箔表面と樹脂との接着性に有効な特定のシランカップリング剤及びこれを用いた銅箔表面処理剤を提供することを目的とするものである。

【0006】

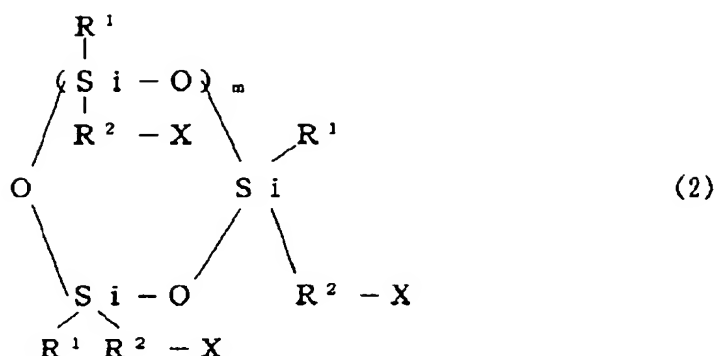
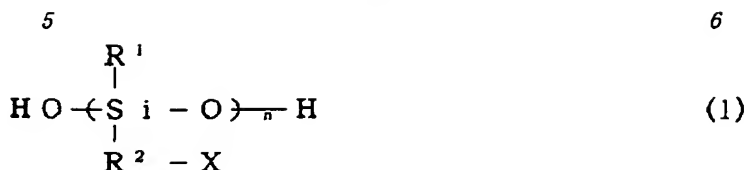
【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を進めた結果、前記一般式(3)に示すエポキシ基を有するシラン化合物を加熱下に加水分解して得た特定の有機ケイ素化合物がシランカップリング剤として有用で、特にこれを単独で、あるいは他のシランカップリング剤などの有機ケイ素化合物と組合せて用いることにより銅箔と樹脂との接着性を向上させることができることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、

(1) 下記一般式(1)で表わされる有機ケイ素化合物及び／又は下記一般式(2)で表わされる有機ケイ素化合物とを（少なくとも）含むことを特徴とするシランカップリング剤、

30 【0008】

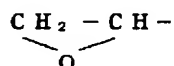
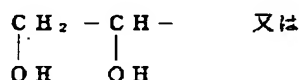
【化4】



【0009】(式中、 R^1 は水酸基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^2 は酸素を含んでもよい炭素数1～10のアルキル基を示し、 X は

【0010】

【化5】

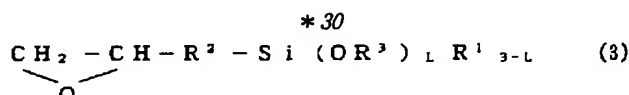


20*【0011】を示し、 n は2以上の整数を示し、 m は1以上の整数を示す。)

(2) 下記一般式(3)で表わされるエポキシ基を有する有機ケイ素化合物を加熱下に水溶液中で撹拌することを特徴とする前記(1)記載のシランカップリング剤の製造方法、

【0012】

【化6】



*30

【0013】(式中、 R^1 は水酸基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^2 は酸素を含んでもよい炭素数1～10のアルキレン基を示し、 R^3 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 L は2または3を示す。)

(3) 前記(1)記載のシランカップリング剤を有効成分とする銅箔表面処理剤、

(4) さらに他のシランカップリング剤を有効成分として含む前記(3)記載の銅箔表面処理剤、

(5) さらに一般式 $\text{S i} (\text{OR}^4)_4$ (式中、 R^4 はエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を示す)を有効成分として含む前記(3)記載の銅箔表面処理剤、である。

【0014】本発明のシランカップリング剤は、上記のように、一般式(1)及び/又は一般式(2)で表わされる有機ケイ素化合物を含むものであるが、その他にもこれら化合物の $-\text{S i}-\text{OH}$ 間での縮合反応による分子間縮合生成物が含まれていてもよい。

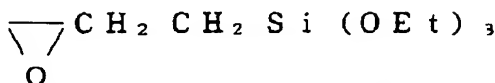
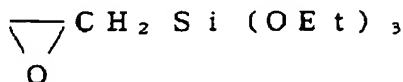
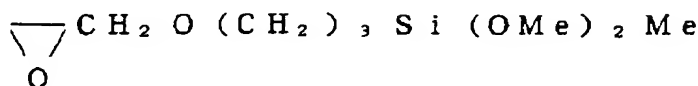
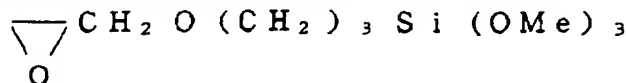
【0015】また、上記一般式(1)、(2)において、 n

は2以上、好ましくは2～50が好ましく、 m は1以上、好ましくは1～50である。とくに $m=2$ の場合最も安定である。

【0016】これらの一般式(1)及び/又は(2)で表わされる有機ケイ素化合物を含むシランカップリング剤は、前記一般式(3)で表わされるエポキシ基を有する有機ケイ素化合物を水溶液中で加熱下に撹拌することにより得ることができる。一般式(3)中、 R^1 、 R^2 は前記と同義であり、 R^3 は炭素数1～5のアルキル基を示すが、加水分解のし易さの面から R^3 は炭素数1または2がより好ましい。また、 R^1 についても水への溶解性の面から炭素数1または2が好適である。 L は2または3であれば、アルコキシシリル基の加水分解および縮合が進行し、本発明の効果を十分に発揮するが、アルコキシシリル基の数が多いほど加水分解および縮合が起こり、他のシランカップリング剤または銅箔との反応性が向上するため、 n の値が大きいほど好ましく、 $L=3$ が特に好ましい。 R^2 としては炭素数が1～10のアルキレン

7

基であれば本発明の効果を十分発揮するが、炭素数が多くなるにつれて疎水性が強くなり、水への溶解性が低下するので炭素数が1~5がより好ましい。また、R²はエーテル結合がアルキレン基中に含まれてもよい。この*

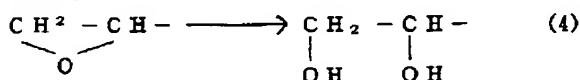


【0018】などが挙げられる。

【0019】本発明に使用する上記エポキシ基を有する有機ケイ素化合物(3)は、40~90℃の水溶液中で攪拌すると、下記反応式(4)に示すようにエポキシ基が一部開裂し、水酸基が生成することがNMRより確認された。

【0020】

【化8】



【0021】また、トリアルコキシシリル基は下記反応式(5)に示すように加水分解後縮合し、シロキサンオリゴマーが生成することが液体クロマトグラフィーより確認された。

【0022】

【化9】



【0023】これらの生成した水酸基が樹脂や銅箔と水素結合し、さらにシロキサンオリゴマーにより表面処理後の熱処理での蒸発が抑制され、銅箔上への塗布量が多くなり、銅箔と樹脂との接着性が向上するものと考えられる。上記水酸基およびシロキサンオリゴマーの生成反応は40~90℃に加熱するのが好ましい。40℃未満では反応が遅く、また90℃を超えるとトリアルコキシシリル基の加水分解および縮合反応が進みすぎ、ゲル化してしまう。これらのことを総合的に考えると、攪拌温度はより好ましくは60~85℃である。水酸基やシロキサンオリゴマーの生成量を制御するのに酢酸や塩酸等の酸、アンモニア等のアルカリ溶液を添加してもよい。上記水溶液は長時間攪拌した方が反応が進行し、接着性能が向上するが、2時間以上攪拌すれば本発明の効果を十分発揮する。

【0024】本発明のシランカップリング剤は、上記一

8

*ようなエポキシ基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば

【0017】

【化7】

一般式(1)及び/又は(2)で表わされる有機ケイ素化合物を含むもの単独でも有効であるが、さらに他のシランカップリング剤あるいは一般式Si(OR¹)₄で表わされる化合物と混合して使用することもできる。

【0025】このような他のシランカップリング剤としては、前記従来の技術の欄で述べたものを挙げる事ができる。

【0026】また、一般式Si(OR¹)₄のR¹はエーテル結合を含んでもよい炭化水素であるが、炭素数1~8、好ましくは1~3の直鎖状又は分岐状アルキル基、アリール基が好ましく、エーテル結合を含んでいてもよい。炭素数が8を超えると水への溶解性が悪くなる。置換基としては低級アルキル基が加水分解の点でより好ましい。このような4官能性シラン化合物としては、たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。

【0027】本発明のシランカップリング剤は、特に銅箔表面処理剤として好適である。

【0028】本発明の銅箔表面処理剤において、本発明の上記一般式(1)及び/又は(2)で表わされる有機ケイ素系化合物を含むシランカップリング剤と他のシランカップリング剤またはSi(OR)₄の混合割合は、99:1~1:99の範囲で使用することができる。

【0029】本発明の表面処理剤は、有効成分を0.001~10重量%、好ましくは0.01~6重量%になるように水、弱酸性水溶液などの溶媒で希釈し、この液に銅箔を浸漬させる方法、銅箔の表面にこの溶液をスプレーする方法などで塗布することが簡便で好ましい。

0.001重量%未満では、接着性の改善効果が少な

く、また10重量%を越えると効果が飽和するとともに溶解性が悪くなるので好ましくない。

【0030】

【实施例】

实施例 1

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの4%水溶液に酢酸を添加してpHを5に調整した。この溶液を60℃に維持しながら攪拌した。各攪拌時間における生成物のGPC曲線を図1に示す。図1からわかるように、攪拌時間2時間ではメタノールのピーク（保持時間15.3分）、加水分解が終了したモノマー（保持時間14.7分）及びその2量体と推定されるピーク（保持時間13分）からなっている。さらに攪拌時間を長くしていくと、シラノール基間の縮合が進み分子量の増大をもたらし、攪拌時間が24時間を越えたあたりから、高分子側にピークがブロード化する。

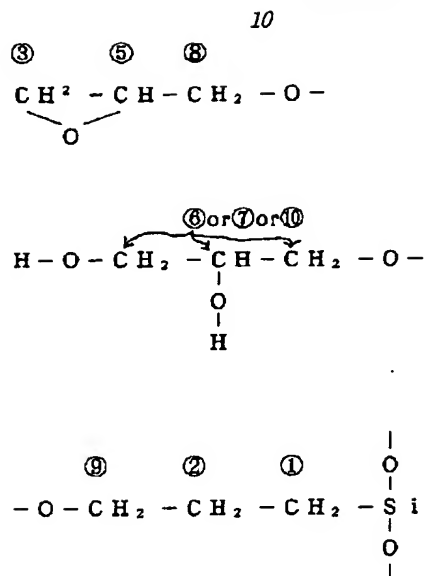
【0031】また、上記と同条件で、ただし攪拌時間を24時間とし、反応温度を55℃から85℃まで変化させた場合の結果を図2に示す。図2から高温になる程、縮合が進み、高分子量側にシフトしていることがわかる。

【0032】図3には4%水溶液中60℃で24時間攪拌したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの¹³C-NMRのスペクトルを示す。各ピークの帰属はグラフ中に示すが、重要なことは高温攪拌処理により、エポキシ基が水分子の付加により一部開環していることであり、エポキシ基に基づくピーク(45.3、52.1、71.5 ppm)とそれが開環したピーク(63.4、71.0、73.8 ppm)が混在している。

【0033】また、図3に示される各ピーク①～(10) 30
は、下記の構造に由来するものである。

【0034】

【化 10】



④

$$\text{CH}_3 \quad \text{OH}$$

20 【0035】図4には60℃で24時間攪拌したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの $^{29}\text{Si-NMR}$ を示す。各ピークの帰属をグラフ中に示す。珪素原子1個につき3個の水酸基がついたもの(-38.2 ppm)、珪素原子1個につき2個の水酸基と1個のOSi基がついたもの(-47.8 ppm)、珪素原子1個につき1個の水酸基と2個のOSi基がついたもの(-58.1 ppm)、珪素原子1個につき3個のOSi基がついたもの(-67.2 ppm)が存在し、シラノール基(SiOH)間で縮合が進行し、高分子化していることが判明した。

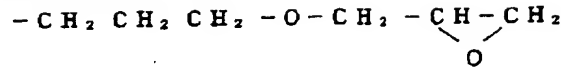
【0036】図5には、60℃で24時間攪拌および、85℃（pH5）で48時間攪拌したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン4%水溶液のFT-IRスペクトルを示す。生成したメタノールに基づくC-O伸縮のピーク（1017 cm⁻¹）、シラノール基に基づくSi-O伸縮のピーク（920 cm⁻¹）、縮合により生じるSi-O-Siの伸縮のピーク（1094 cm⁻¹）が観測された。

【0037】上記の分析結果より、 γ -グリシドキシブ
40 ロピルトリメトキシシランの水溶液を加温下に攪拌した
反応生成物は、前記一般式(1)及びそれが自己縮合して
環化した一般式(2)で表される有機珪素化合物であるこ
とがわかる。

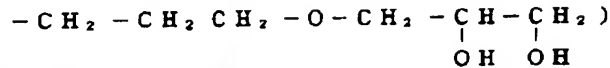
【0038】

【化 1 1】

(R¹ が OH、R² が



及び



【0039】なお、環状縮合物の存在は、一定の割合で自己縮合も同時に生起するものと推定した。

【0040】実施例2

(接着性評価サンプルの作成) 電解銅箔(厚さ35μm)の粗化面に黄銅層を形成後、亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物との亜鉛-クロム基混合物をめっき被覆した銅箔(日鉱グールドフォイル(株)製、JTC、25cm×25cm)の粗化面に、実施例1の方法で60℃及び85℃、24時間攪拌して得られた水溶液をそれぞれ水で10倍に希釈し1リットルとしたもの(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン原料濃度で0.4%に相当)、及びこれらの他のシラン化合物をさらに添加したものを銅箔表面処理剤として2ml又は4ml滴下し、SUS製ロールをころがし処理剤を塗布した。塗布後100℃で5分間乾燥した。また、表1の60℃で攪拌したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、すでに述べたように¹³C-NMRよりエポキシ基が減少し、エポキシ環が開裂していることが確認された。また、GPCによりシロキサンオリゴマーが生成していることが確認された。さらに、すでに述べたように、85℃

*℃で攪拌したシラン化合物は60℃と比べ縮合が進行し、より高分子量のシロキサンオリゴマーが生成していることも確認された。

【0041】接着性試験1

前記接着性評価サンプルを、ガラス基材にエポキシ樹脂が含浸されたプリプレグと加熱プレスし、銅張積層板を作製した。この銅張積層板をJIS C 6481に規定する方法により常態ピール強度を測定した。またこの接着性試験サンプルの銅箔をエッチングして1cm幅回路を形成し、260℃の半田浴に20秒間浸漬後のピーク強度を測定した。その結果を表1に示す。

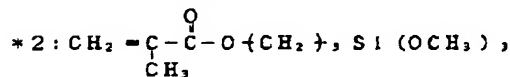
【0042】比較のため、表面処理を行わないもの、及び0.4%γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液を室温で攪拌した溶液で処理を行ったものについても同様の方法で接着性を試験した。その結果も表1に併せて示した。表1から明らかのように実施例は比較例に比べて接着性が優れていることがわかる。

【0043】

【表1】

銅箔表面処理剤		常態ピール (kg/cm)	半田後ピール (kg/cm)	煮沸後ピール 劣化率(%) ^{*1}
本 発 明	1 本発明シランカップリング剤(85℃×24hr攪拌)	1.79	1.73	-
	2 同上+0.2%メタクリルシラン ^{*2}	1.83	1.69	-
	3 同上+0.2%テトラエトキシシラン	1.84	1.73	-
	4 本発明シランカップリング剤(60℃×24hr攪拌)	1.78	1.69	-
	5 同上+0.4%テトラエトキシシラン	1.78	1.69	0
比 較 例	6 0.4%γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液	1.73	1.70	28.2
	7 未処理	1.73	1.65	50.0

*1: 銅箔をガラスクロス基材エポキシ樹脂板に積層接着し、沸騰水に2時間浸漬後のピール強度を0.2mm巾の回路で測定し、沸騰水浸漬前後の劣化率(%)を求めたもの。



【0044】接着性試験2

上記と同様にして得られた(但し、No. 9は希釈していない)表2に示した銅箔表面処理剤を前記方法により

表面処理後、不飽和ポリエステル樹脂が含浸されたプリプレグと加熱プレスし、銅張積層板を作製した。この銅張積層板をJIS C 6481に規定する方法により

常態ピール強度を測定した。またこの接着性試験サンプルの銅箔をエッチングして1cm幅回路を形成し、260℃の半田浴に20秒間浸漬後のピーク強度を測定し*

*た。その結果を表2を示す。

【0045】

【表2】

		銅箔表面処理剤	常態ピール (kg/cm)	半田後ピール (kg/cm)
本 発 明	8	本発明カップリング剤 (60℃×24hr攪拌)	1.75	1.45
	9	" (60℃×8hr攪拌)	1.68	1.45
比 較 例	10	0.4%γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液	1.63	1.40
	11	未処理	1.60	1.40

【0046】表2の60℃で攪拌したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは¹³C-NMRよりエポキシ基が消失し、エポキシ環が開裂していることが確認された。また、GPCによりシロキサンオリゴマーが生成していることが確認された。

【0047】比較のため、表面処理を行わないもの0.4%γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液を室温で攪拌した溶液で処理を行ったものについても同様の方法で接着性を試験した。その結果も表2に併せて示した。表2から明らかのように実施例は比較例に比べて接着性が優れていることがわかる。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のカップリ

ング剤は銅箔表面処理剤として特に有用であり、これを使用することにより銅箔と樹脂の接着性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの4%水溶液の60℃における攪拌生成物のGPC曲線、

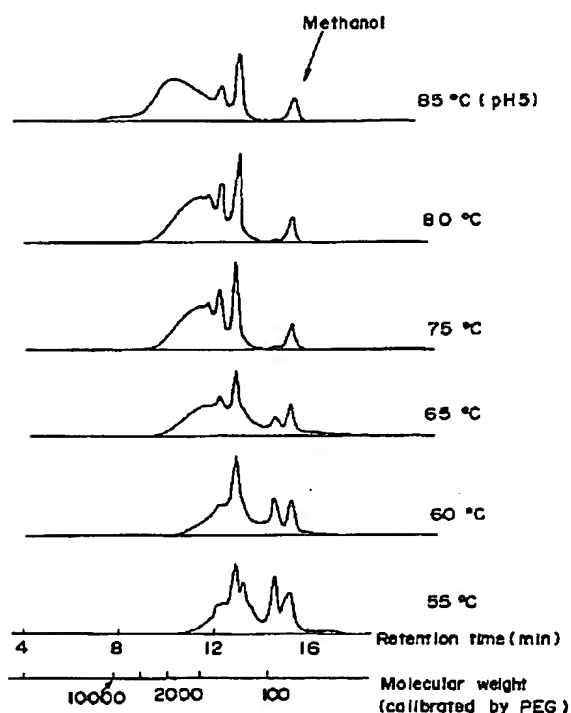
【図2】同4%水溶液の攪拌時間を24時間とした場合のGPC曲線、

【図3】同4%水溶液の60℃×24時間攪拌後の生成物の¹³C-NMRスペクトル、

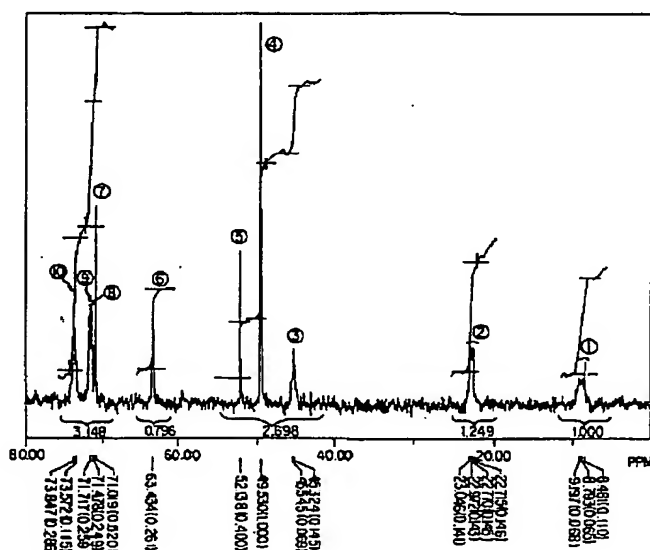
【図4】同²⁹Si-NMRスペクトル、

【図5】同FT-IRスペクトル。

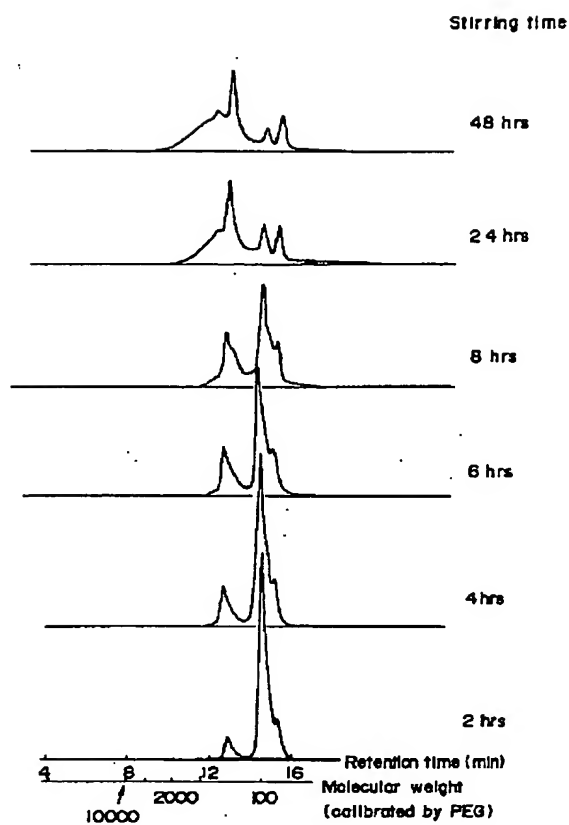
【図2】



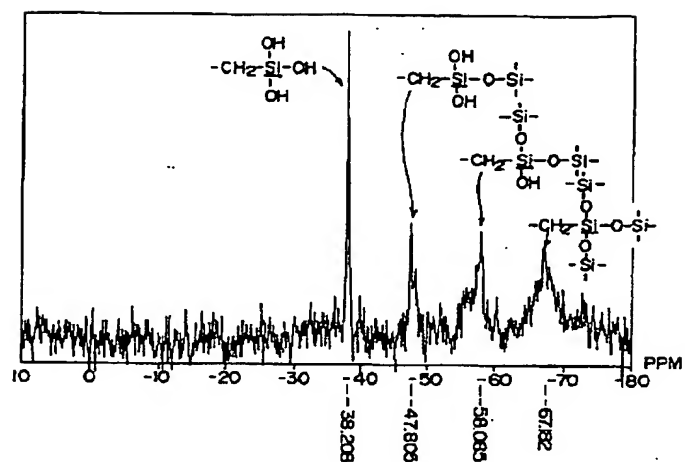
【図3】



【図1】



【図4】



【図5】

